

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A) 平4-62915

⑩ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑩ 公開 平成4年(1992)2月27日

H 01 L 21/027

B 05 D 1/40

3/04

G 03 F 7/16

Z

8720-4D

8720-4D

7818-2H

7352-4M

H 01 L 21/30

3 6 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 13 頁)

⑩ 発明の名称 レジスト塗布方法

⑩ 特 願 平2-174221

⑩ 出 願 平2(1990)6月30日

⑩ 発 明 者 池 田 利 喜 夫 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

⑩ 出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

⑩ 代 理 人 弁理士 小 池 晃 外2名

明細書

1. 発明の名称

レジスト塗布方法

2. 特許請求の範囲

(1) 回転塗布におけるレジスト膜厚の湿度依存性

が次式(1)

$$f(n, h) = a_{10} + a_{11} \left(\frac{1}{T} \right) + a_{12} f(n, (100 - H)) \quad (1)$$

(ただし、式中nはレジスト膜厚、Tは温度(K)、

Hは相対湿度(%), a_{10} , a_{11} , a_{12} は定数であ

る。)

と表されるとき、相対湿度Hを35%未満もしくは60%より高く設定してレジスト溶液の回転塗布を行うことを特徴とするレジスト塗布方法。

(2) 回転塗布におけるレジスト膜厚の湿度依存性

が次式(2)

$$f(n, h) = a_{20} + a_{21} \left(\frac{1}{T} \right) + a_{22} f(n, (100 - H)) \quad (2)$$

(ただし、式中nはレジスト膜厚、Tは温度(K)、

Hは相対湿度(%), a_{20} , a_{21} , a_{22} は定数であ

る。)

と表されるとき、相対湿度Hを35~60%の範囲に設定してレジスト溶液の回転塗布を行うことを特徴とするレジスト塗布方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はレジスト塗布方法に関し、特にレジスト膜厚の変動を抑制する方法に関する。

〔発明の概要〕

本発明は、レジスト膜厚nの相対湿度Hへの依存性を古典的統計力学もしくは経験的統計力学に基づいて定量的に解釈する式を導出し、 $f(n, h)$ と $f(n, (100 - H))$ 、もしくは $f(n, h)$ と $f(n, (100 - H))$ とが直線関係にあることを利用して、露光量ないし回転速度の制御を可能とするものである。

BEST AVAILABLE COPY

〔従来の技術〕

半導体ウェハ等の基板上にレジスト溶液を塗布する方法としては、従来より回転塗布法が広く適用されている。このようにして得られる塗膜の膜厚（以下、レジスト膜厚と称する。）は温度や湿度に依存して変動することが現象的に知られている。温度依存性に関しては、本発明者が先に特開平2-67276号明細書において、その定量的な解釈を行い、この解釈にもとづいて温度の影響を最小限に抑制できるレジスト塗布方法を開示したとありである。一方、湿度に関しては、1%の変化によりレジスト膜厚が10~20人ほど変動することが経験的に知られている。レジスト膜（特にフोटレジスト）の膜厚がウェハ面内において不均一であると、露光光に対する感度ムラが生じて線幅制御性が劣化するため、一般にレジスト塗布は、レジスト溶液、基板、露光機、回転手段等の各温度、および露光機中の湿度が制御可能な、いわゆる温度コートと呼ばれるレジスト塗布装置内で行われている。

3

そこで本発明は、レジスト膜厚の湿度依存性を定量的に解釈し、この解釈にもとづいて高精度にレジスト膜厚の制御が可能なレジスト塗布方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、上述の目的を達成するために鋭意検討を行ったところ、ある仮定にもとづいて塗布雰囲気中の水分子とレジスト溶液中に含まれる溶剤分子とを同一分子として取扱い、水分子と溶剤分子との相互作用が比較的弱い場合には溶剤の蒸発に伴うエントロピー変化を古典的統計力学にしたがって解析し、上記相互作用が比較的強い場合には経験的統計力学にしたがって解析すると、事実を良く説明できる理論式が導出されることを見出した。

本発明は上述の知見にもとづいて完成されたものである。

以下に、本発明の第1の発明にかかるレジスト塗布方法は、回転塗布におけるレジスト膜厚の

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、半導体装置のデザイン・ルールは年々微細化されてきており、サブミクロン・レベルから近年ではクォーターミクロン・レベルの加工までが議論されるようになっていく。デザイン・ルールの微細化に伴ってレジスト膜に対する露光波長が短波長化されると、レジスト膜厚の変動が線幅に与える影響はますます大きくなる。このため、従来にも増して高精度にレジスト膜厚を制御する方法が要望されている。たとえば、0.35μmルールにおけるレジスト膜厚の変動許容範囲はわずかに±25人である。しかしながら、従来の温度コートによる湿度制御の精度は±2%程度であり、かかる精度ではレジスト膜厚を上述の変動許容範囲内に収めることは困難である。したがって、今後のデザイン・ルールの微細化に対応するためには、まずレジスト膜厚に対する湿度の影響を定量的に解釈し、いかなる制御方法によればレジスト膜厚の変動が最小限に抑制されるかを理解することが必要となる。

4

湿度依存性が次式[1]

$$R_n \cdot h = \alpha_{10} + \alpha_{11}(-1/T) + \alpha_{12} \ln(100 - H) \quad \dots [1]$$

〔ただし、式中hはレジスト膜厚、Tは温度(K)、Hは相対湿度(%)、 α_{10} 、 α_{11} 、 α_{12} は定数である。〕で表されるとき、相対湿度Hを35%未満もしくは60%より高く設定してレジスト溶液の回転塗布を行うことを特徴とするものである。

さらに、本発明の第2の発明にかかるレジスト塗布方法は、回転塗布におけるレジスト膜厚の湿度依存性が次式[2]

$$R_n \cdot h = \alpha_{20} + \alpha_{21}(-1/T) + \alpha_{22} \ln \{ (100 - H)/H \} \quad \dots [2]$$

〔ただし、式中hはレジスト膜厚、Tは温度(K)、Hは相対湿度(%)、 α_{20} 、 α_{21} 、 α_{22} は定数である。〕

で表されるとき、相対湿度Hを35~60%の範囲に設定してレジスト溶液の回転塗布を行うことを特徴とするものである。

【作用】

レジスト膜厚 h の相対湿度 H への依存性を表す式(1)は、塗布雰囲気中の水分子とレジスト溶液中の溶剤分子との相互作用が比較的小さい系について、溶剤分子の蒸発によるエントロピー変化を古典的統計力学にしたがって解析した結果導出されたものである。かかる系は、相対湿度 H が35%未満もしくは60%より高い場合に実現される。この式(1)から明らかなように、左辺の $\epsilon \propto h$ と右辺第3項の $\epsilon \propto (100 - H)$ とは直線関係にある。しかも、温度 T が右辺第2項に含まれていることからわかるように、相対湿度 H と温度 T とを独立変数として取り扱うことができる。

また、式(2)は、塗布雰囲気中の水分子とレジスト溶液中の溶剤分子との相互作用が比較的大きい系について、溶剤分子の蒸発によるエントロピー変化を経験的統計力学にしたがって解析した結果導出されたものである。かかる系は、相対湿度 H が35~60%である場合に実現される。この式(2)から明らかなように、左辺の $\epsilon \propto h$ と右辺第3項

の $\epsilon \propto [(100 - H)/H]$ とは直線関係にある。また式(1)の場合と同様、相対湿度 H と温度 T とが独立変数となっている。

いずれの式においても、レジスト膜厚 h と相対湿度 H とは比較的単純な関係により定量的に表されている。したがって、塗布雰囲気中の相対湿度 H に応じて式(1)もしくは式(2)にもとづく制御を行えば、レジスト膜厚 h の制御を精密に、しかも容易に行うことができる。

【実施例】

レジスト膜厚 h の湿度依存性を表す式(1)および式(2)は、本発明者が先に明らかにしたレジスト膜厚 h の温度依存性を表す次の式(20)

$$\epsilon \propto h = \alpha_{11} + \{[(\Delta e h/R) + (A/\alpha_{12} R r)] \epsilon \propto \alpha_{11} - (\alpha_{12} E_0)/R(-1/T) \quad \dots [20]$$

(ただし、式中 h はレジスト膜厚、 $\Delta e h$ はレジスト溶液の潜熱、 R は気体定数、 A は親和力を表す状態関数、 r は時点数、 t は塗布時間、 E_0 は流動活性化エネルギー、 T は温度、 α_{11} 、 α_{12} 、 α_{13} 、

α_{14} は定数である。)

にさらなる検討を加えることにより導出されたものである。

そこで、本明細書ではまず上式(20)の導出について述べ、さらにこれにもとづく式(1)の導出、および式(2)の導出について順次説明する。

A. 式(20)の導出

この誘導は、以下の手順にしたがって行う。

- (A-1) レジスト膜厚と粘度の関係式の導出
- (A-2) 温度と粘度の関係式の導出
- (A-3) レジスト膜厚と温度の関係式の導出

なお、式(20)の導出の過程では、数式を簡略化するために考察に直接関係しない定数項を随時 α_{11} 、 α_{12} 、 α_{13} 、 α_{14} の記号を用いて整理した。

(A-1) レジスト膜厚と粘度の関係式の導出

レジスト溶液は高分子溶液であり、ニュートンの粘性法則に従わない非ニュートン流体である。非ニュートン流体には、剪断応力 τ が増加する

と粘度 η が低下する假塑性と呼ばれる性質があり、剪断応力 τ とズレ速度(後述の $\partial v / \partial x$)とが直線関係とはならない。さらに、レジスト溶液には応力下において粘度が時間と共に変化するチキソトロピーと呼ばれる性質もある。このように、レジスト溶液の挙動は極めて複雑である。

しかし、剪断応力 τ が非常に大きいあるいは非常に小さい場合には、非ニュートン流体はニュートン流体に近い挙動を示すようになる。特に、回転塗布によりレジスト溶液を塗布する場合には4000 rpm程度の高速回転を行うので、剪断応力 τ は非常に大きいと考えられる。また、レジスト溶液の粘度はもとも数十cP程度であり、さらに回転塗布時間も通常は20秒程度と長いので見掛け上の粘度も十分に低いと考えられる。したがって、レジスト溶液を近似的にニュートン流体として取り扱っても大きな誤差は生じない。

ニュートン流体とはニュートンの粘性法則に従う流体であり、剪断応力 τ とズレ速度 $\partial v / \partial x$ または粘度が比例する。この関係は $\tau = \eta \partial v / \partial x$ と表す

膜厚 h に塗布されており、 z 軸を中心とする回転によりレジスト溶液が速度 v で外側へ引っ張られる状態を考えると、上述の関係は次式で表される。

$$r_z = v \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right) - v \left(\frac{\partial r}{\partial t} \right) \dots [3]$$

ここで、 r はズレ量、 t は時間を表し、したがって $\partial v / \partial z$ が膜厚方向の速度勾配、 $\partial r / \partial t$ がズレ速度である。比例定数 η は粘度と呼ばれる。

また、中心(z 軸)からの距離が r 、基板からの高さが h である地点の微小体積を考える。基板が z 軸を中心として角速度 ω にて回転された場合、回転に伴って微小体積に内なる剪断応力 τ 、の膜厚方向の勾配は次式で表される。

$$\partial \tau_z / \partial z = -\rho \omega^2 r \dots [4]$$

式[3]と式[4]より、

$$\partial \tau_z / \partial z = \eta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) = -\rho \omega^2 r$$

と書ける。この微分方程式を解くと、

$$v = -(\rho \omega^2 r z^2 / 2 \eta) + A z + B$$

となる。上記 A および B は積分定数である。

ここで、

$$+ U_z (\partial / \partial z) + (\partial / \partial t)$$

ここで、レジスト材料である高分子化合物と溶剤の比重とはほぼ等しいので、時間と共に溶剤が蒸発してもレジスト溶液全体としての比重 ρ はほとんど変化しないものと考えられる。また、レジスト溶液は回転塗布開始後0.1秒ではほぼ剛体回転体となると考えられるので、回転方向 ϕ における速度勾配も無視できる。つまり、

$$\partial \sigma / \partial t = 0$$

$$\partial U_\phi / \partial \phi = 0$$

と置ける。さらに、 $U_r = \partial h / \partial t$ 、 $U_\phi = \partial q / \partial r$ であるから、連続の式[7]は次のように順次変形される。

$$(1/r) \partial (r U_r) / \partial r + \partial U_z / \partial z = 0$$

$$(\partial / \partial r) (r \cdot \partial q / \partial z) + r (\partial / \partial z) (\partial h / \partial t) = 0$$

$$(\partial / \partial z) (\partial r q / \partial r) + r (\partial / \partial z) (\partial h / \partial t) = 0$$

よって、

$$\partial r q / \partial r + r \cdot \partial h / \partial t = 0$$

となる。これに式[6]を代入する。

$$(\partial / \partial r) (\rho \omega^2 r h^3 / 3 \eta) + r \cdot \partial h / \partial t = 0$$

$$\begin{cases} z = h \text{ のとき } \partial v / \partial z = 0 \\ z = 0 \text{ のとき } v = 0 \end{cases}$$

であるから、上記の積分定数はそれぞれ

$$A = \rho \omega^2 r h / \eta, \quad B = 0$$

となる。よって

$$v = \{ (-\rho \omega^2 r z^2 / 2) + \rho \omega^2 r h z \} / \eta \dots [5]$$

レジスト溶液の流量 q は式[5]の積分により求めることができる。

$$q = \int_0^h v dz = \rho \omega^2 r h^3 / 3 \eta \dots [6]$$

一方、円柱座標における連続の式として、次のような式が知られている。

$$\begin{aligned} \partial \sigma / \partial t + \sigma \{ (1/r) \partial (r U_r) / \partial r + (1/r) \partial U_\phi / \partial \phi \\ + \partial U_z / \partial z \} = 0 \end{aligned} \dots [7]$$

ただし、 σ はレジスト溶液の比重、 ϕ は回転角を表し、 U_r は半径方向の速度成分、 U_ϕ は回転方向の速度成分、 U_z は膜厚方向の速度成分をそれぞれ表す。また $\partial / \partial t$ は実質時間数と呼ばれ、次のように表される。

$$\partial / \partial t = U_r (\partial / \partial r) + U_\phi (\partial / \partial \phi)$$

12

ここで $\sigma_0 = \rho \omega^2 / 3 \eta$ とおくと、

$$\begin{aligned} \partial h / \partial t &= -\sigma_0 (1/r) (\partial / \partial r) (r^3 h^3) \\ &= -2 \sigma_0 r h^3 \end{aligned}$$

となる。この微分方程式を解くと、

$$\begin{aligned} \partial t &= -\partial h / 2 \sigma_0 r h^3 \\ t &= 1 / 4 \sigma_0 h^2 + C \end{aligned}$$

ただし、 C は積分定数である。ここで、 $t = 0$ のとき $h = h_0$ (初期膜厚)とすると、

$$C = -1 / 4 \sigma_0 h_0^2$$

となるから、

$$t = 1 / 4 \sigma_0 h^2 - 1 / 4 \sigma_0 h_0^2$$

したがって、

$$h = h_0 / (1 + 4 \sigma_0 h_0^2 t)^{1/2}$$

ここで、実際の回転塗布系において h_0 は数mm、 h は数 μ mであり、 $h_0 \gg h$ と置けるから、

$$h_0 / h = (1 + 4 \sigma_0 h_0^2 t)^{1/2} \approx (4 \sigma_0 h_0^2 t)^{1/2}$$

よって、

$$\begin{aligned} h &= h_0 / (4 \sigma_0 h_0^2 t)^{1/2} \\ &= h_0 / (4 \rho \omega^2 h_0^2 t / 3 \eta)^{1/2} \\ &= (3 \eta / 2 \rho \omega^2 t)^{1/2} \end{aligned} \dots [8]$$

つまり、式18]よりレジスト膜厚 δ は粘度 η の1/2乗に比例することがわかる。

(1.2) 温度と粘度の関係式の導出

式18]のパラメータ中、温度によって変化し得るものは粘度 η である。そこで、以下、温度と粘度の関係について考察する。

温度による粘度 η の変化としては、

①液体分子の運動で運動量が輸送されるものと仮定して導かれる本質的な粘度変化

②溶剤の蒸発による粘度変化

の2種類が考えられる。

上記①はアンドレドの粘式として有名な次式

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a/RT) \quad \dots [9]$$

で表されるものであり、一般に液体の温度が上昇すると粘度が低下することを示している。ただし上記 η_0 は定数、 E_a は流動活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

本発明では、上記②に関する考察を行う。

- 15 -

$$+ (1/T)(\partial A/\partial \xi)_{p,d} d\xi$$

ただし、上記 p は圧力、 H はエンタルピー、 V は体積をそれぞれ表す。ここでは溶剤の蒸発を考えているので、 $\partial H/\partial \xi$ は潜熱 Δ_{eb} に等しい。さらに、

$$(\partial V/\partial \xi)_{p,T} = v_{r,0}$$

$$(\partial A/\partial \xi)_{p,T} = av_{r,0}$$

とおくと、上式は次のように書き換えることができる。

$$dA = (\Delta_{eb}/T)dT - v_{r,0}dp + av_{r,0}d\xi \quad \dots [11]$$

次に、式[11]の時間変化を調べる。

$$dA/dt = (\Delta_{eb}/T)(dT/dt) - v_{r,0}(dp/dt) + av_{r,0}(d\xi/dt)$$

ここで、 $d\xi/dt$ は変化の速度であるから $d\xi/dt = V$ と置ける。また、レジスト溶液の塗布系を近似的に平衡状態と考えるときには、 $V = k(A - A_0)$ (k は定数)、 $dT/dt = 0$ 、 $dp/dt = 0$ と置ける。よって、

$$dA/dt = av_{r,0}kA$$

この微分方程式を解くと

溶剤の蒸発による粘度変化を定量化するために、まず温度変化による蒸発量変化を求めた。

実際のレジスト溶液の塗布は密閉系で行われるわけではないので、レジスト溶液と周辺の空気とは溶剤蒸気に関して非平衡である。しかし、ウェハの表面のごく近傍の空気中では溶剤蒸気が高く、近似的に平衡状態が成り立っているものと考えられる。

緩和力を表す状態関数 A は、次の式で定義される。

$$dS = dQ/T = (A/T) \cdot d\xi \quad \dots [10]$$

ただし、上記 S はエントロピー、 Q は系の内部で発生する熱、 ξ は変化の進行度、 T は絶対温度をそれぞれ表す。状態関数 $A = 0$ のとき平衡となる。

いま、状態関数 A を (T, p, ξ) の関数と考えると、 A/T の全微分は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} d(A/T) &= \partial/\partial T(A/T)_{p,\xi} dT + \partial/\partial p(A/T)_{T,\xi} dp \\ &\quad + \partial/\partial \xi(A/T)_{T,p} d\xi \\ &= (1/T^2)(\partial H/\partial \xi)_{p,T} dT - (1/T)(\partial V/\partial \xi)_{p,T} dp \end{aligned}$$

16

$$av_{r,0}k d\xi = dA/A$$

$$A = \exp(av_{r,0}k\xi + D) \quad (D \text{ は積分定数})$$

ここで、 $\xi = 0$ のときの A を A_0 と定義すると、 $A_0 = \exp(D)$ であるから、

$$A = A_0 \exp(av_{r,0}k\xi)$$

さらに、時定数 $\tau = 1/av_{r,0}k$ であるから、

$$A = A_0 \exp(-t/\tau)$$

と書ける。よって式[11]は次のように変形できる。

$$dA/dt = A/\tau = (\Delta_{eb}/T)(dT/dt) - v_{r,0}(dp/dt) \quad \dots [12]$$

次に、式[12]における温度変化を調べる。

$$dA/dt + (A/\tau)(dt/dt) = (\Delta_{eb}/T) - v_{r,0}(dp/dt) \quad \dots [13]$$

ここで、 dA/dt は式[13]の左辺の第2項に比べて無視できるほど小さいので0と置く。さらに、レジスト溶液の温度 T は、コーティング中に以下の式にしたがって変化することが実験的に確かめられた。

$$T = T_0 + \alpha \exp[-(1 + \alpha_0)\alpha_0 \xi]$$

ここに

$$dt/dT = -1/\alpha_s T$$

であるから、式[13]は次のように書ける。

$$-(A/\alpha_s T) = \Delta h/T - v_{s,0}(dp/dT) \quad \dots [14]$$

ここで、蒸気の体積を v_g 、液体の体積を v_l （ただし、 $v_g > v_l$ ）とすると、

$$v_{s,0} = v_g - v_l \approx v_g$$

である。また、近似的な平衡状態を考える場合には、

$$v_g = RT/p \quad (R \text{ は気体定数})$$

であるから、式[14]は次のように書ける。

$$dp/dT = (\Delta h/T + A/\alpha_s T^2)(p/RT)$$

この微分方程式を解くと、

$$\ln p = (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T)$$

となる。よって、温度 T と溶剤の蒸発量 ΔV の関係は、蒸発速度を v とすると次のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta V = vt &= \alpha_s p t \\ &= \alpha_s t \exp \left\{ (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T) \right\} \quad \dots [15] \end{aligned}$$

以上のようにして温度 T と溶剤の蒸発量 ΔV の

関係式[15]が求められたので、次にこれを濃度、

粘度と関連づけて表わすことを考える。

まず、粘度 η はレジスト溶液の濃度 c に比例するので、次式が成り立つ。

$$\eta = \alpha_v c \quad (\alpha_v \text{ は比例定数})$$

また、単位体積あたり N 個のレジスト分子を含む初期体積 V_0 のレジスト溶液から ΔV だけ溶剤が蒸発したときの濃度 c は次のように表される。

$$c = N/(V_0 - \Delta V)$$

これらの関係と式[15]から、次式が導出される。

$$\eta = \frac{\alpha_v N}{(V_0 - \alpha_s t \exp \{ (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T) \})} \quad \dots [16]$$

これが、溶剤の蒸発による粘度変化を表す式である。

(A-3) レジスト膜厚と温度の関係式の導出

レジストの塗布を行う過程では、アンドレードの粘度式（式[9]）で表される本質的な粘度変化と、式[16]で表されるような溶剤の蒸発による粘度変

19

化が同時に進行していると考えられる。

まず、式[16]の両辺の自然対数をとる。

$$\ln \eta = \ln \alpha_v - \ln (V_0 - \alpha_s t \exp \{ (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T) \})$$

ここで、右辺第2項において自然対数の真数部、すなわち「」内をみると、該真数部は $(-1/T)$ と直線関係にあることがわかるので、次のような変形を行うことができる。

$$\begin{aligned} \ln \eta &= \ln \alpha_v - \ln (V_0 - \alpha_s t \exp \{ (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T) \}) \\ &= \ln \alpha_v - \ln (V_0) + \ln (V_0) - \ln (V_0 - \alpha_s t \exp \{ (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T) \}) \\ &= \ln \alpha_v - \ln (V_0) + \ln (V_0 / (V_0 - \alpha_s t \exp \{ (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T) \})) \quad \dots [17] \end{aligned}$$

また、前述の式[9]の両辺の自然対数をとると、

$$\ln \eta = \alpha_s E_a / RT \quad \dots [18]$$

となる。式[17]と式[18]の両辺をそれぞれ加える。

$$\begin{aligned} 2 \ln \eta &= \ln \alpha_v - \ln (V_0) + \ln (V_0 / (V_0 - \alpha_s t \exp \{ (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T) \})) + \alpha_s E_a / RT \\ &= \ln \alpha_v - \ln (V_0) + \ln (V_0 / (V_0 - \alpha_s t \exp \{ (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T) \})) + \alpha_s E_a / RT \quad \dots [19] \end{aligned}$$

20

一方、レジスト膜厚 h と粘度 η の関係式（式[8]）において、両辺の自然対数をとると

$$\ln h = (1/2) \ln \eta + \alpha_{10}$$

と書くことができる。この式に式[19]を代入すると、

$$\begin{aligned} \ln h &= \alpha_{10} + (1/2) \{ \ln \alpha_v - \ln (V_0) + \ln (V_0 / (V_0 - \alpha_s t \exp \{ (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T) \})) + \alpha_s E_a / RT \} \\ &= (\alpha_{10} + E_a / RT) + (1/2) \ln \alpha_v - (1/2) \ln (V_0) + (1/2) \ln (V_0 / (V_0 - \alpha_s t \exp \{ (\Delta h/R + A/\alpha_s T)(-1/T) \})) \quad \dots [20] \end{aligned}$$

が得られる。これが、レジスト膜厚 h と温度 T の関係式である。この式から、レジスト膜厚 h の自然対数と温度 T の逆数とが比例関係にあることが明らかである。なお、上式[20]において、時間の項 $(-1/T)$ の係数部は時間の関数である。また、上記定数 α_{10} は初期濃度 V_0 を含む定数である。

B. 式[11]の導出

次に、本発明の本題であるレジスト膜厚 h と相對湿度 H との関係について検討を行う。そのためには、まず式[20]において湿度の状態関数となる項を特定しなければならない。

相對湿度の変化により影響を受けるのは、レジ

スト溶液中の溶剤の蒸気量、水分子もしくは溶剤分子の位相空間内における存在パターンの数に相当する状態の数、およびこれらによって決まるエントロピーである。

エントロピー変化は、前述の式[10]で表されるごとく、

$$\Delta S = (A/T) \cdot \Delta \epsilon \quad \dots [10]$$

である。 ϵ は変化の進行度であるが、ここでは溶剤分子の蒸気に伴う溶剤分子の数の変化と考えることができる。

一方、エントロピー S はボルツマンの関係式により、

$$S = k_B \ln W \quad \dots [21]$$

とも表される。ただし、 k_B はボルツマン定数、 W は状態数である。

状態数 W は、相対湿度が高いほど、すなわち系内に存在する水分子の数が多いほど大きくなる。しかし、状態数 W が大きくなるほどエントロピー S は増大しにくくなる。このことは、エントロピー S が状態数 W の自然対数に比例していることを

2.3

この運動を記述するためには6次元の位相空間が必要である。同様にと考えると、 N 個の分子を含む気体は $6N$ 次元の位相空間を持っていることになる。

いま、一定の体積を有する空間が飽和状態、すなわち相対湿度100%の状態にあるとき、ある瞬間に位相空間内に存在し得る水分子の個数を N とする。この個数 N は、水分子が存在可能な座席の最大数と考えられ、このうち水分子に占有されている座席数の割合を表す数値が相対湿度 H である。ここで、古典的統計力学の考え方を適用すれば、実際に存在する水分子の個数が n であるとき、ある瞬間における状態数 w は N 個の座席から n 個の分子の占める座席を選びだす順列で表される。すなわち、

$$w = {}_N P_n = N! / (N - n)!$$

である。

さらに、一定の時間が経過した場合の N 個の座席の配置が u 通りに変化すると、状態の数 W は式[22]のように表される。

表す式[21]から明らかである。一方、エントロピー変化は式[10]から A/T に比例している。したがって、 A/T が湿度に関する状態関数であることがわかる。

あるいは、 A が非平衡状態を記述する関数であることを考えても、 A/T が湿度に関する状態関数であることは直観的に予想できる。つまり、相対湿度が100%以外の時は、すべて非平衡状態であるからである。

この A/T は、式[20]を次のように変形すれば容易に独立の項として分離することができる。

$$\begin{aligned} \Delta \ln h &= \alpha_{11} + (\Delta \epsilon h \alpha_{11} t / R - \alpha_{11} E_v / R) (-1/T) \\ &\quad + (\Delta \ln \alpha_{11} t / \alpha_{11} R t) (A/T) \\ &= \alpha_{11} + \alpha_{11} (-1/T) + \alpha_{11} (A/T) \end{aligned} \quad \dots [21]$$

ここで、相対湿度を統計力学的に表現する方法を考える。

三次元空間内を運動する1個の分子の運動状態は、与えられた時刻における位置 (x, y, z) と運動量 (p_x, p_y, p_z) によって決まり、

2.4

$$W = u \cdot w = u N! / (N - n)! \quad \dots [22]$$

次に溶剤の蒸気によるエントロピー変化を考えるわけであるが、ここでひとつの重要な仮定を行う。すなわち、「水分子と溶剤分子とを同一分子として取り扱う」という仮定である。これは、水もレジスト溶液の溶剤も共に室温において液体であり蒸気圧が低いこと、極性が強いこと、したがって互いに良く混合すること等の事実を根拠としている。

かかる仮定のもとで、 n 個の水分子が存在する空間内に蒸気により u 個の溶剤分子が加わった場合を考えると、状態数 W は式[22]における n を $(n + u)$ に置き換えて、次のように表される。

$$W = u \cdot w = u N! / (N - (n + u))!$$

よって、エントロピー S は次式[23]で表される。

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= k_B \ln [u N! / (N - (n + u))!] \end{aligned} \quad \dots [23]$$

式[23]をもとに微分すれば、式[10]の定義より A/T が求められる。

ここで、 N は十分に大きい数であるため、積分に先立ち式[23]の右辺をスターリング近似($N! = (N/e)^N$)を適用して次のように変形する。

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln [uN! / \{N - (n + \xi)\}!] \\ &= k_B \ln \frac{u(N/e)^N}{\{[N - (n + \xi)]/e\}^{N - (n + \xi)}} \\ &= k_B N \ln (N/e) + k_B \ln u \\ &= k_B [N - (n + \xi)] \ln \{[N - (n + \xi)]/e\} \\ &\quad \dots [24] \end{aligned}$$

式[24]をもて微分すると、 A/T が求められる。

$$\begin{aligned} dS/d\xi &= -k_B \{ -\ln \{[N - (n + \xi)]/e\} \\ &\quad - \{[N - (n + \xi)]/e\} / \{[N - (n + \xi)]\} \} \\ &= -k_B(e-1) + k_B \ln \{N - (n + \xi)\} \\ &= A/T \quad \dots [25] \end{aligned}$$

この関係を前述の式[21]に代入し、定数項を適当に整理すると、

$$\begin{aligned} \ln h &= \alpha_{1,0} + \alpha_{1,1}(-1/T) \\ &\quad + \alpha_{1,2} \{ k_B(e-1) + k_B \ln \{N - (n + \xi)\} \} \\ &= \alpha_{1,0} + \alpha_{1,1}(-1/T) + \alpha_{1,2} \ln \{N - (n + \xi)\} \\ &\quad \dots [26] \end{aligned}$$

2 7

る瞬間における状態数 w を位相空間内に水分子が存在し得る N 個の場所から n 個の分子の占める場所を選び出す順列として表現するものであった。つまり、たとえば2個の同等な分子を交換して得られる状態を、異なる2種類の状態として考えるものである。

しかし、ある程度の分子間相互作用が見込まれる系では、これらと同じ状態と解釈の方が実験結果によく合致することが経験的に知られている。すなわち、位相空間内で2個の同等な分子を交換しても、巨視的には何ら状態変化が起きていないと見なすのである。このような考え方を、ここでは経験的統計力学と称することにする。

経験的統計力学の取り扱いによれば、相対湿度 H は、飽和状態における分子の N 個の座席から実際に存在する n 個の分子の占有する座席を選び出す組合せで表される。すなわち、

$$w = C_N^n = N! / (n! (N - n)!)$$

である。

よって、一定の時間が経過した場合の N 個の座

となる。

ここで、レジスト溶媒を塗布する際には一般に排気が行われて溶剤分子は常に除去されるため、近似的にも 0 と考えることができる。また、相対湿度 H (%)は $H = 100 \cdot n/N$ と定義されることから、 $n = NH/100$ である。これらの関係を式[26]に代入すると、レジスト膜厚 h と相対湿度 H との関係を表す式[11]が得られる。

$$\begin{aligned} \ln h &= \alpha_{1,0} + \alpha_{1,1}(-1/T) + \alpha_{1,2} \ln \{N - (NH/100)\} \\ &= \alpha_{1,0} + \alpha_{1,1}(-1/T) + \alpha_{1,2} \ln (100 - H) \\ &\quad \dots [11] \end{aligned}$$

以上の検討から、 $\ln h$ と $\ln (100 - H)$ とは直線関係にあることが予想される。また、この直線関係を表すグラフの傾きは、温度の影響を受けないものと予想される。

3. 式[2]の導出

前項B.では、古典的統計力学を適用した場合のレジスト膜厚 h と相対湿度 H との関係について検討した。それは、相対湿度 H を考える際に、あ

2 8

る配置が u 通りに変化すると、状態の数 W は次式[27]のように表される。

$$W = u! w = u N! / n! (N - n)! \quad \dots [27]$$

ここで、溶剤の蒸発により n 個の水分子が存在する空間内に蒸発により u 個の溶剤分子が加わった場合を考えると、状態数 W_k は式[27]における n を $(n + \xi)$ に置き換えて、次のように表される。

$$\begin{aligned} W_k &= u! w = u N! / (n + \xi)! \{N - (n + \xi)\}! \\ \text{よって、エントロピー } S &\text{ は次式[28]で表される。} \\ S_k &= k_B \ln W_k \\ &= k_B \ln \{uN! / (n + \xi)! \{N - (n + \xi)\}!\} \\ &\quad \dots [28] \end{aligned}$$

ここで、前述と同様に、式[28]の右辺にスターリング近似を適用する。

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln [uN! / \{N - (n + \xi)\}!] \\ &= k_B \ln \frac{u(N/e)^N}{\{[(n + \xi)/e]^{N - (n + \xi)} \{N - (n + \xi)\} / e\}^{N - (n + \xi)}} \\ &= k_B N \ln (N/e) + k_B \ln u \\ &\quad - k_B (n + \xi) \ln \{(n + \xi)/e\} \\ &\quad - k_B [N - (n + \xi)] \ln \{[N - (n + \xi)]/e\} \end{aligned}$$

$$-k_0 \{H-(n+\xi)\} \cdot \xi \cdot \{H-(n+\xi)\} / \alpha \\ \dots [29]$$

式[29]を ξ で微分すると、 A/T が求められる。

$$\begin{aligned} dS/d\xi &= -k_0 \{ -\xi \alpha \{H-(n+\xi)\} / \alpha \\ &\quad + (n+\xi) \cdot \alpha / (n+\xi) \} \\ &= -k_0 \{ -\xi \alpha \{H-(n+\xi)\} / \alpha \\ &\quad - \{H-(n+\xi)\} \cdot \alpha / \{H-(n+\xi)\} \} \\ &= -k_0 \xi \alpha \{H-(n+\xi)\} - k_0 \xi \alpha (n+\xi) \\ &= -k_0 \xi \alpha \{H-(n+\xi)\} / (n+\xi) \\ &= A/T \quad \dots [30] \end{aligned}$$

この関係を前述の式[21]に代入し、定数項を適当に整理すると、

$$\begin{aligned} \ln h &= \alpha_{00} + \alpha_{01}(-1/T) \\ &\quad + \alpha_{10} \{ k_0 \xi \alpha \{H-(n+\xi)\} / (n+\xi) \} \\ &= \alpha_{00} + \alpha_{01}(-1/T) \\ &\quad + \alpha_{10} \{ \xi \alpha \{H-(n+\xi)\} / (n+\xi) \} \\ &\dots [31] \end{aligned}$$

となる。

ここで、 $\xi \propto 0$ および $n = NH/100$ の関係を式[31]に代入すると、レジスト膜厚 h と相対湿度

H との関係を表す式[2]が得られる。

$$\begin{aligned} \ln h &= \alpha_{00} + \alpha_{01}(-1/T) \\ &\quad + \alpha_{10} \xi \alpha \{H-(NH/100)\} / (NH/100) \\ &= \alpha_{00} + \alpha_{01}(-1/T) + \alpha_{10} \xi \alpha \{(100-H)/H\} \\ &\dots [2] \end{aligned}$$

以上の検討から、 $\ln h$ と $\xi \alpha \{(100-H)/H\}$ とは直線関係にあることが予想される。また、この直線関係を表すグラフの傾きは、温度の影響を受けないものと予想される。

以上のようにしてレジスト膜厚 h の湿度依存性を記述する式[1]および式[2]が理論的に導かれたので、次にこれらの式が実験事実をどの程度うまく説明するか否かについて検討した。

すなわち、種々の相対湿度下で実際にレジスト溶液を蒸調コーターを使用して一定の条件で回転塗布し、得られたレジスト膜の膜厚を測定する実験を行い、このレジスト膜厚 h の測定値を $\ln h$ に、また相対湿度 H を $\xi \alpha \{(100-H)/H\}$ または $\xi \alpha \{(100-H)/H\}$ にそれぞれ変換してグラフにプ

3.1

ロットした。

本実験では、蒸調コーターとして東京エレクトロン社製、クリーントラックMark II-V型を、基体としては5インチ・ウェハを、またレジストとしては、ノボラック系ポジ型フォトリソレジスト(東京応化工業社製:商品名TSMR-V3、粘度20 cps)、溶剤としてはエチルセロソルブアセテート(ECA)をそれぞれ使用した。

ここで、定速回転時の回転速度を4000 rpm、定速回転時間を20秒として、相対湿度を変化させた場合のレジスト膜厚 h の変化を調べた。

第1図には式[1]にもとづいて $\ln h$ と $\xi \alpha \{(100-H)/H\}$ の関係をプロットしたグラフを、第2図には式[2]にもとづいて $\ln h$ と $\xi \alpha \{(100-H)/H\}$ の関係をプロットしたグラフをそれぞれ示す。なお、各図の横軸は $\xi \alpha \{(100-H)/H\}$ および $\xi \alpha \{(100-H)/H\}$ としたが、説明の便宜を図るために相対湿度(%)の目盛りも併記した。

まず第1図をみると、概ね良い直線関係が得られているが、相対湿度50%付近を境としてグラフ

3.2

が若干屈曲している。このことは、式[1]において、係数 α_{10} が相対湿度50%付近を境として変化することを意味している。相対湿度が50%より高い領域および低い領域では、それぞれ極めて良好な直線関係が示された。

また第2図をみると、概ね良い直線関係が得られているが、相対湿度が35%未満の領域、および60%より高い領域ではいずれもグラフが若干曲線化した。相対湿度35~60%の領域では極めて良い直線関係が示された。

以上の2種類のプロットの結果を総合して考えると、相対湿度が35%未満の領域、および60%より高い領域では古典的統計力学にもとづいて導出された式[1]が、また相対湿度35~60%の領域では経験的統計力学にもとづいて導出された式[2]が実験事実を良く説明していることがわかる。

このように、式の適用範囲が異なる理由は次のように考えられる。

古典的統計力学は、本来、分子間相互作用の少ない系に適用されるものである。相対湿度が高い

場合には、溶剤の蒸発速度が低く塗布雰囲気中に存在する溶剤分子の数が少ないため、水分子と溶剤分子との相互作用が少なくなっているものと考えられる。一方、相対湿度が低い場合には、溶剤の蒸発速度が高く塗布雰囲気中に存在する溶剤分子の数が減り、逆に水分子の数は減少するので、やはり水分子と溶剤分子との相互作用は少ないと考えられる。上述の実験結果によれば、相対湿度が高い場合とは60%より高い場合を、また相対湿度が低い場合とは35%未満の場合に実質的に相当すると云える。したがって、これらの領域では式(1)が実験事実を良く説明するものと考えられる。

これに対し、相対湿度が中間的な値である場合、すなわち35~60%である場合には、水分子と溶剤分子の比較的強い分子間相互作用が考えられる。一般に相互作用の存在する系では経験的統計力学の有効性が知られており、この領域では式(2)が実験事実を良く説明するものと考えられる。

以上の考察により、式(1)および式(2)の有効性が実証された。

3.5

制御された空気が流れるようになされたダウンフロー型のチャンバ(1)から構成され、その上部には外部の温湿度コントローラ(2)から供給される空気を該チャンバ(1)内へ導入するための給気ダクト(3)が開閉されている。上記給気ダクト(3)から送られる温湿度制御された空気は、エアフィロム(4)によりさらに脱脂されてチャンバ(1)内へ供給される。上記回転塗布手段は、モーター等の回転手段(図示せず)の回転軸(7)に同軸的に取り付けられ、主身体ウェハ等の基板(5)を固定することによりこれを回転可能に保持するチャック(8)と、該チャック(8)の外周部を包囲するよう配設され、基板(5)の回転に伴うレジスト溶剤(11)の飛散を防止するためのカップ(6)等から構成される。上記カップ(6)の底部には、レジスト溶剤(11)の飛沫や溶剤蒸気等をチャンバ(1)内の空気と共に吸引除去するための排気ダクト(9)が設けられている。基板(5)の中央部上方には、温度調節可能な加熱溶剤(12)を吐出するため、溶剤供給口(13)が開閉されている。

これらの式により表される関係にもとづいて実際にレジスト膜厚の制御を高精度に行うには、次のような装置を使用すれば良い。

すなわち、レジスト塗布チャンバ内に湿度センサを設置し、該湿度センサによる測定結果を式(1)もしくは式(2)の関係にもとづいてレジスト膜厚に交換する演算手段を設け、さらにこの演算手段の演算結果にもとづいてウェハの回転数もしくは回転時間を制御する手段を設ければ良いのである。

かかる装置の一構成例を第3図に示す。この装置は、レジスト塗布環境を外部環境から遮断するための開閉手段、該開閉手段内に收容される回転塗布手段、吸排気手段、温湿度制御手段、レジスト溶剤供給手段等の通常の塗布コーターの構成要素の他に、湿度の計測結果にもとづいてレジスト膜厚を算出する演算手段、および算出されたレジスト膜厚にもとづいて回転塗布手段の回転制御を行う回転制御手段が設けられてなるものである。

上記開閉手段は、上方から下方に向けて温湿度

3.6

さらにチャンバ(1)内には、塗布雰囲気中の湿度を計測するための湿度センサ(13)が、また外部には湿度/膜厚変換回路(14)と回転制御回路(15)が設けられている。上記湿度/膜厚変換回路(14)は、上記湿度センサ(13)により計測された湿度を湿度情報信号として取り込み、式(1)もしくは式(2)が理論的に予想する関係にもとづいて該湿度情報信号から膜厚情報信号を生成し、さらにこれを予め設定された目的の膜厚と比較して両者の差を示す膜厚差信号を生成する。ここで、式(1)と式(2)のいずれを選択するかは、湿度情報信号の内容に応じて自動的に判断される。上記回転制御回路(15)は、上記膜厚差信号を取り込み、予め記憶されているレジスト膜厚と回転数との関係、もしくはレジスト膜厚と回転時間との関係のいずれかにもとづいてモーター(12)の回転数もしくは回転時間を増減させる回転制御信号を生成し、これをモーター(12)に供給する。

かかる構成において、上記湿度センサ(13)によりチャンバ(1)内の相対湿度を連続的にモニタ

すれば、回転速度中に仮に相対湿度が変動したとしても、その変動に追従した回転制御が可能となる。この場合、モーター(12)の回転の変化はただちにレジスト膜厚の変化に反映されるので、鋭敏な膜厚制御が可能となる。

本発明によるレジスト膜厚の制御は、温度に影響されないという利点を有している。式(1)および式(2)から理解されるように、相対湿度 H と温度 T とは独立変数として取り扱われており、直線の傾きが温度 T により変化することはない。したがって、ある一定温度において相対湿度 H とレジスト膜厚 h との関係を1回求めておけば、温度 T が変化してもこの関係をそのまま適用することができる。また、この関係はレジスト溶液の種類によらず成立するものである。

〔発明の効果〕

以上の説明からも明らかなように、本発明を適用すれば、従来定性的にしか捉えられていなかった相対湿度とレジスト膜厚との関係を定量的に解

釈することが可能となる。かかる解釈にもとづけば、レジスト膜厚の制御は極めて精密かつ迅速に行われるようになる。したがって、本発明をたとえば半導体装置の製造に適用すれば、優れた制御特性、歩留り、信頼性、再現性等をもって高量精度を有する半導体装置が容易に製造される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は式(1)にもとづき $h \propto h$ と $h \propto (100 - H)$ の関係を示すグラフである。第2図は式(2)にもとづき $h \propto h$ と $h \propto (100 - H)/H$ の関係を示すグラフである。第3図は式(1)もしくは式(2)の関係にもとづいてレジスト膜厚 h が制御されるようになされたレジスト塗布装置の一構成例を概念的に示すブロック図である。

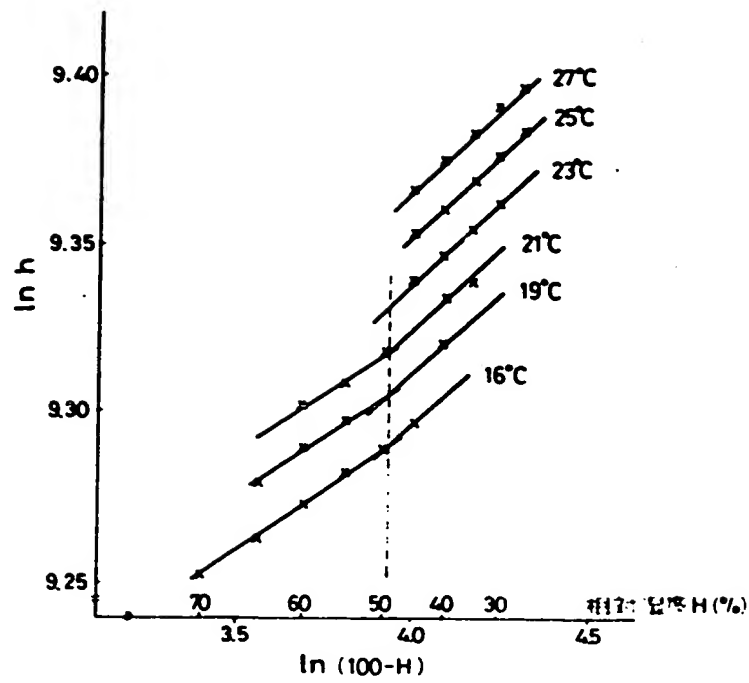
- 1 ... チャンバ
- 5 ... 基板
- 11 ... レジスト溶液
- 12 ... モーター

3 9

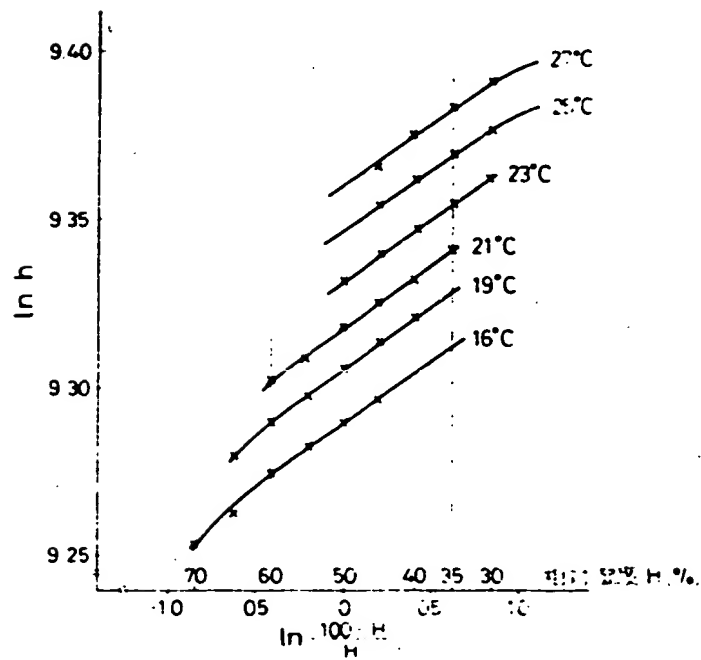
4 0

- 13 ... 湿度センサ
- 14 ... 湿度／膜厚変換回路
- 15 ... 回転制御回路

特 許 出 願 人	ソニー株式会社
代理人 弁理士	小 池 晃
	田 村 榮 一
	佐 藤 勝



第 1 図



第 2 図

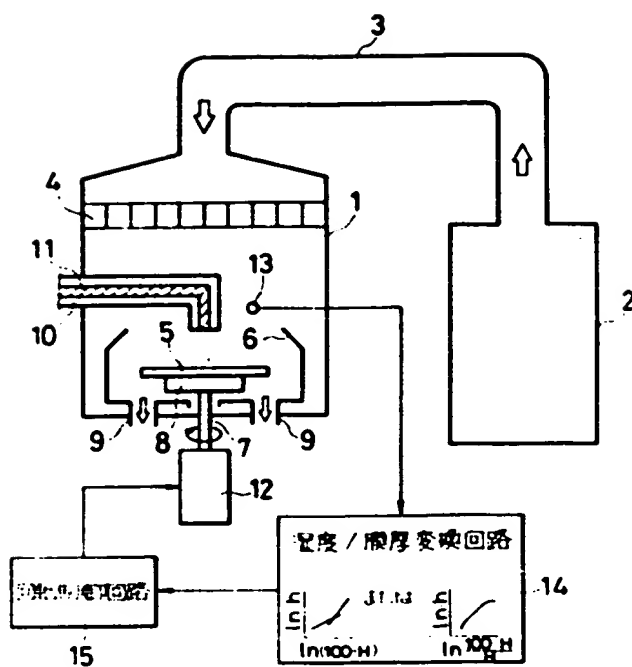


図 3 14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.